

*Journal of Organometallic Chemistry*, 379 (1989) 251–257  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20342

## Synthese und spektroskopische Charakterisierung ionischer Triphenyliodopnikogenhexafluoroarsenate des Typs $[(C_6H_5)_3EI]^+ [AsF_6]^-$ (E = P, As, Sb, Bi); bakterizide Aktivität von $[(C_6H_5)_3BiI]^+ [AsF_6]^-$

I. Tornieporth-Oetting \* und Th. Klapötke \*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135,  
 D-1000 Berlin 12*

(Eingegangen den 14. August 1989)

### Abstract

New iodophenyl hexafluoroarsenates of group 15 elements of the type  $[Ph_3EI]^+[AsF_6]^-$  (Ph =  $\eta^1$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; E = P, As, Sb, Bi) have been prepared in THF at low temperature by the reaction of Ph<sub>3</sub>E with one equivalent of iodine followed by anion exchange reaction with AgAsF<sub>6</sub>. All compounds have been characterized by <sup>1</sup>H NMR, IR and Raman spectroscopy. Direct evidence for an E–I bond has been found in the Raman spectra for all complexes. The phosphorus species  $[Ph_3PI]^+[AsF_6]^-$  as well as the intermediate  $[Ph_3PI]^+I^-$  and in addition  $[Ph_3PI]^+Cl^-$  and  $[Ph_3PCl]^+Cl^-$  have been characterized by solution <sup>31</sup>P NMR spectroscopy.

The bacterial activity of  $[Ph_3BiI]^+[AsF_6]^-$  has been studied and the complex was found to inhibit bacterial growth more so than triphenyl bismuth.

### Zusammenfassung

Neue Iodophenylhexafluoroarsenate von Elementen der 15. Gruppe des Typs  $[Ph_3EI]^+[AsF_6]^-$  (Ph =  $\eta^1$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; E = P, As, Sb, Bi) können bei tiefer Temperatur in THF durch die Reaktion von Ph<sub>3</sub>E mit einem Äquivalent Iod und anschließendem Anionen-Austausch durch Umsetzung mit AgAsF<sub>6</sub> dargestellt werden. Alle Verbindungen wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Direkte Hinweise auf eine E–I-Bindung finden sich in den Raman-Spektren sämtlicher Komplexe. Die Phosphor-Spezies  $[Ph_3PI]^+[AsF_6]^-$  sowie das entsprechende Synthese-Intermediat  $[Ph_3PI]^+I^-$  und zusätzlich  $[Ph_3PI]^+Cl^-$  und  $[Ph_3PCl]^+Cl^-$  wurden in Lösung durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

\* Teil der Diplomarbeit.

Die mikrobiologische Aktivität von  $[\text{Ph}_3\text{BiI}]^+[\text{AsF}_6]^-$  wurde untersucht, und es konnte gezeigt werden, dass diese Verbindung ein signifikant stärkeres Bakterizid ist als Triphenylbismut.

## Einleitung

Triphenylelement(V)dihalogenide der 15. Gruppe (Pnikogene),  $\text{Ph}_3\text{E}^{\text{V}}\text{X}_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), können leicht durch oxidative Addition von Halogenen an die entsprechenden Triphenyl-Verbindungen entsprechend Gl. 1 dargestellt werden [1].



Die somit erhaltenen tertiären Pnikogendihalogenide können aufgrund ihres ionischen Charakters als Pnikogonium-Salze aufgefasst werden [2]. Mit Ausnahme des Phosphor-Komplexes sind die Verbindungen äusserst hydrolyseempfindlich. Die Bismut-Spezies existiert nur in Lösung unterhalb  $-70^\circ\text{C}$  [3] und zersetzt sich bei höherer Temperatur gemäss Gl. 2 zu Iodbenzol und Diphenylbismutiodid.



Unseres Wissens nach gelang bisher nicht die eindeutige Charakterisierung eines komplexen Iodotriarylbiom(V)-Kations. Die leichteren Homologen dagegen ( $\text{E} = \text{Phosphor}, \text{Arsen}, \text{Antimon}$ ) sind spektroskopisch und strukturell gut untersucht [4–7]. Erst kürzlich wurde über die Darstellung von  $[\text{Ph}_3\text{PI}]^+ \text{Cl}^-$  und  $[\text{Ph}_3\text{PI}]^+ \text{Br}^-$  (aus  $\text{Ph}_3\text{P}$  und  $\text{ICl}$  bzw.  $\text{IBr}$ ) und die Charakterisierung dieser Komplexe mittels  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-Kernresonanzspektroskopie berichtet [8]. Setzt man Triphenylphosphan mit Iod im Überschuss um, so bildet sich gemäss Gl. 3 das über  $\text{I}_3^-$ -Einheiten verbrückte  $[(\text{Ph}_3\text{PI})_2\text{I}_3]^+$ -Kation in  $[(\text{Ph}_3\text{PI})_2\text{I}_3]^+ \text{I}_3^-$  aus, die Struktur der Verbindung ist durch Röntgendiffraktometrie gesichert [9].



In der vorliegenden Arbeit berichten wir erstmals über die Synthese und spektroskopische Charakterisierung von Hexafluoroarsenat-Salzen der Iodotriphenylpnikogen(V)-Kationen. Da die Stabilität von  $[\text{Ph}_3\text{BiI}]^+[\text{AsF}_6]^-$  gegenüber dem entsprechenden Iodid deutlich gesteigert ist, beschreiben wir auch die  $^1\text{H}$ -NMR, IR- und Raman-spektroskopische Charakterisierung des  $[\text{Ph}_3\text{BiI}]^+$ -Kations. Die Stabilität der Bismut-Spezies in Substanz veranlasste uns fernerhin, auch deren bakterizide Aktivität zu untersuchen, insbesondere als wir überraschenderweise unlängst über die extreme biozide Aktivität ionischer  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Komplexverbindungen berichten konnten [10].

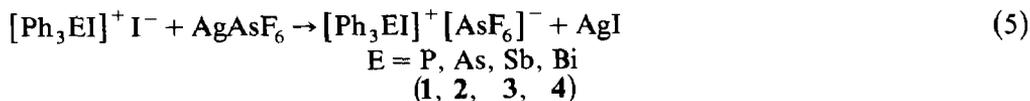
## Ergebnisse und Diskussion

### Chemische Aspekte

Die Darstellung der  $[\text{Ph}_3\text{EI}]^+ \text{I}^-$ -Salze wurde in THF bei tiefer Temperatur durch Zutropfen einer  $\text{I}_2$ -Lösung zu einer Lösung des entsprechenden Triphenylpnikogens in THF gemäss Gl. 4 durchgeführt.



Ohne vorherige Isolierung wurden die nach Gl. 4 erhaltenen Iodide direkt durch Zutropfen einer Lösung von  $\text{AgAsF}_6$  in THF, ebenfalls bei tiefer Temperatur, zu den gewünschten Hexafluoroarsenat-Komplexen umgesetzt (Gl. 5).



Die Isolierung von 1–4 erfolgte nach Erwärmung auf Raumtemperatur durch Filtration von ausgefallenem AgI und Ausfällen mittels Diethylether nach Einengen der Reaktionslösung. Die hydrolyseempfindlichen, gelblich-weißen Verbindungen 1–4 sind in THF gut, in  $\text{CHCl}_3$  mässig und in Diethylether sowie  $\text{CFCl}_3$  (Frigen, R-11) nahezu unlöslich. Während 1–3 bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre tagelang stabil sind, zersetzt sich 4 langsam, ist aber bei tiefer Temperatur ( $-196^\circ\text{C}$ ) unbegrenzt lagerfähig.

### Spektroskopische Aspekte

In den Protonenkernresonanzspektren von 1–4 scheinen die den Phenyl-Protonen zuzuordnenden Signale deutlich tieffeldverschoben, verglichen mit den Edukten ( $\text{Ph}_3\text{E}$ ), auf (Tab. 1), was gut mit dem kationischen Charakter der  $\text{Ph}_3\text{EI}^+$ -Spezies in Einklang ist. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt 2 eine nahezu gleiche chemische Verschiebung wie  $[\text{Ph}_3\text{PI}]^+ \text{I}^-$  und  $[\text{Ph}_3\text{PI}]^+ \text{Cl}^-$  ( $\delta = 45 \pm 5$  ppm; Tab. 1), wodurch auch in Lösung die Identität des  $[\text{Ph}_3\text{PI}]^+$ -Kations in 2 als gesichert angesehen werden kann. Die im wesentlichen gleichen chemischen Verschiebungen wie in Lösung finden sich in den Festkörper- $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren der  $\text{I}^-$ - bzw.  $\text{Cl}^-$ -Komplexe [8].

Während die IR-Spektren von 1–4 alle erwarteten Absorptionen der Phenylringe und je zwei intensive Banden der  $[\text{AsF}_6]^-$ -Anionen ( $\nu_3, \nu_4$ ) aufweisen (Fig. 1) (Exp.

Tabelle 1

$^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und Raman-spektroskopische Daten der Komplexe 1–4, entsprechender Edukte und Vergleichssubstanzen

	$^1\text{H-NMR}^a$		$^{31}\text{P-NMR}^b$	Raman <sup>c</sup>
	$\delta(\text{ppm})$	Solvens	$\delta(\text{ppm})$	$\nu(\text{E-1})(\text{cm}^{-1})$
1	7.45–7.87 m	$\text{SO}_2$	43.3 s	163.5
	7.34–7.99 m	$\text{CDCl}_3$		
2	7.65 s	$\text{SO}_2$		202.0
3	7.55–8.38 m	$\text{THF-}d_8$		183.5 <sup>d</sup>
	7.75 s	$\text{SO}_2$		
4	6.97–8.66 m	$\text{THF-}d_8$		109.0
$\text{Ph}_3\text{P}$	7.20–7.40 m	$\text{CDCl}_3$	– 5.22 s	
$\text{Ph}_3\text{As}$	7.30 s	$\text{CDCl}_3$		
$\text{Ph}_3\text{Sb}$	7.40 s	$\text{CDCl}_3$		
$\text{Ph}_3\text{Bi}$	7.05–7.80 m	$\text{CDCl}_3$		
$[\text{Ph}_3\text{PI}]^+ \text{I}^-$				49.7
$[\text{Ph}_3\text{PI}]^+ \text{Cl}^-$	7.34–7.99 m	$\text{CDCl}_3$	40.3	164.5
$[\text{Ph}_3\text{PCI}]^+ \text{Cl}^-$			30.4	

<sup>a</sup>  $\delta_{\text{rel}}$  zu  $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.27$  ppm,  $\delta(\text{THF-}d_7) = 3.58$  ppm, bei  $\text{SO}_2$ :  $\delta(\text{TMS-ext.}) = 0.00$  ppm; 60 MHz;  $20^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup>  $\delta_{\text{rel}}$  zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85% ( $\delta = 0.00$  ppm); 100 MHz;  $20^\circ\text{C}$ ; Solvens:  $\text{CHCl}_3$ . <sup>c</sup> Anregung: 647.09 nm; 2–20 mW;  $20^\circ\text{C}$ . <sup>d</sup> Anregung: 487.99 nm; 6 mW;  $20^\circ\text{C}$ .

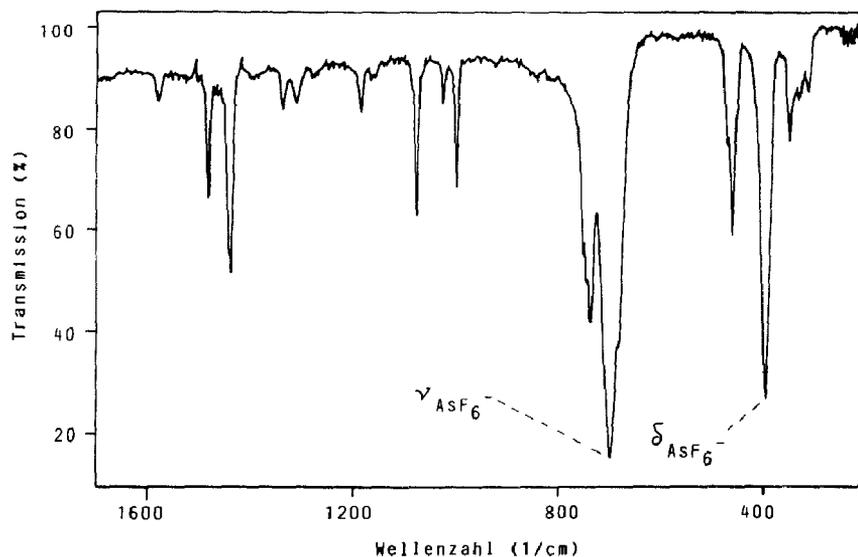


Fig. 1. Infrarot-Spektrum von  $[\text{Ph}_3\text{AsI}]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (2).

Teil), kann in den Raman-Spektren von **1–4** die jeweils intensivste Bande der Pnikogen-Iod-Streckschwingung zugeordnet werden (Tab. 1). Auch das Auftreten der P–I-Streckschwingung bei auffällig niedriger Wellenzahl ( $\nu(\text{PI}) = 160 \text{ cm}^{-1}$ ) stimmt mit Literaturangaben gut überein [11] (Fig. 2).

#### Mikrobiologische Aspekte

Die erstmals dargestellte bismut-organische Komplexverbindung **4** wurde hinsichtlich ihrer bakteriziden Aktivität untersucht. Als Testmikroorganismus diente aus der Familie der Enterobacteriaceae, die zweifellos die bedeutendste Gruppe der

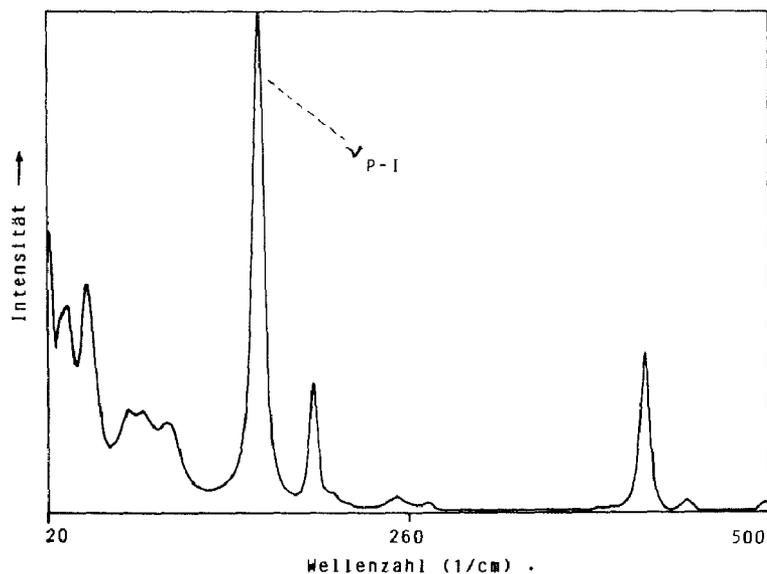


Fig. 2. Raman-Spektrum von  $[\text{Ph}_3\text{PI}]^+ \text{I}^-$ .

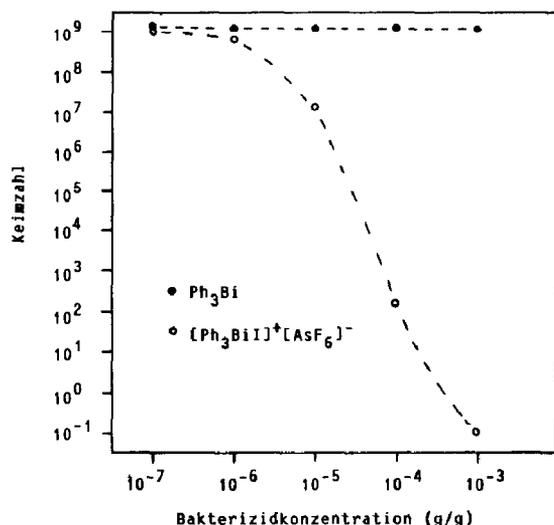


Fig. 3. Dosis-Wirkungs-Beziehung von  $[\text{Ph}_3\text{BiI}]^+[\text{AsF}_6]^-$  (4) und  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  auf *Escherichia coli*.

verunreinigenden Mikroorganismen darstellt, und zwar sowohl im Hinblick auf pathogene Formen als auch auf Verderbniserreger, der allgemein als Fäkalindikator anerkannte Stamm *Escherichia coli* [12]. Die bakteriologischen Untersuchungen haben gezeigt, dass 4 das in der Praxis eingesetzte Triphenylbismut (bakterizid in Konzentrationen von 0.1 bis 0.5% [13–15]) in seiner bakteriziden Aktivität bei weitem übertrifft (Fig. 3), jedoch die minimalen Hemmkonzentrationen der ionischen  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Verbindung  $[\text{CH}_3\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CH}_3\text{-p})_2]^{2+}[\text{I}]^{-2}$  ( $\text{MIC} = 5 \cdot 10^{-6}$ !) nicht erreicht [10,16].

### Experimenteller Teil

Alle Versuche erfolgten unter Schutzgasatmosphäre in sorgfältig getrockneten Apparaturen, die Handhabung der Substanzen und Probenvorbereitung in einer Drybox (Ar). Das als Lösungsmittel eingesetzte THF wurde über Na/K-Legierung getrocknet, destilliert und mit Argon gesättigt. Sämtliche Triphenylelementverbindungen ( $\text{Ph}_3\text{E}$ ) wurden in handelsüblicher Reinheit (Aldrich) eingesetzt und 48 h i. Vak. mittels  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Die Synthese von  $\text{AgAsF}_6$  erfolgte wie bereits früher beschrieben [17].

#### Darstellung der Iodotriphenylelement(V)hexafluoroarsenate (1–4) (Tab. 2)

In einem typischen Ansatz werden 1.5 mmol  $\text{Ph}_3\text{E}$  in 20 ml THF gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Lösung wird innerhalb von 15 min unter Rühren eine Lösung von 1.5 mmol Iod, ebenfalls in 20 ml THF, getropft und weitere 15 min bei  $-78^\circ\text{C}$  nachrühren gelassen. (Nur im Fall der Phosphor-Verbindung wird die Reaktionslösung an dieser Stelle 15 min auf Raumtemperatur erwärmt). Anschließend wird bei  $-78^\circ\text{C}$  die äquimolare Menge  $\text{AgAsF}_6$  (1.5 mmol) in 20 ml THF unter Rühren innerhalb von 10 min zugetropft und die Reaktionsmischung nach weiteren 10 min bei tiefer Temperatur langsam auf Raumtemperatur erwärmt und durch Filtration (D4-Fritte) von ausgefallenem  $\text{AgI}$  befreit. Die nunmehr klare Lösung wird auf etwa 20 ml eingengt und mit dem gleichen Volumen Diethylether

Tabelle 2

Präparative Daten zur Darstellung von 1–4

Kom- plex	Ansatz			Ausbeute (g (%))	M[Ph <sub>3</sub> EI] <sup>+</sup> - [AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> (g/mol)	Fp. (°C)	Farbe
	Ph <sub>3</sub> E (g (mmol))	I <sub>2</sub> (g (mmol))	AgAsF <sub>6</sub> (g (mmol))				
1	0.354 (1.35)	0.342 (1.35)	0.400 (1.35)	0.72 (92)	578.11	123	gelb
2	0.309 (1.01)	0.257 (1.01)	0.300 (1.01)	0.51 (81)	622.05		hellgelb
3	0.654 (1.85)	0.470 (1.85)	0.550 (1.85)	1.09 (88)	668.88	96	weiss
4	0.743 (1.68)	0.426 (1.68)	0.500 (1.68)	1.08 (85)	756.11	47	hellgelb

versetzt, wobei das Produkt (1–4) als heller, feinpulveriger Feststoff ausfällt. Dreimaliges Waschen mit je 20 ml Ether und 10 min Trocknung i. Vak. bei Raumtemperatur liefert die analysenreinen Produkte 1–4; die Abweichung in der C/H-Analyse von den berechneten Werten beträgt für 1–4 bei dem C-Wert maximal 0.35% rel., bei dem H-Wert maximal 0.20% rel.

#### IR-Daten der Komplexe 1–4

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an CsI-Presslingen (ca. 300 mg CsI, 3 mg Substanz) direkt nach der Probenpräparation in der Drybox.

Bei der Zuordnung der Schwingungsspektren von Phenylderivaten konnte gezeigt werden [18], dass von den X-sensitiven Banden diejenigen, die gewöhnlich als q-, r-, und t-Schwingungen bezeichnet werden, Anteile von der E-Ph-Streckschwingung enthalten, während die als q, r und t bezeichneten Schwingungen Phenyl-E-Deformationen beinhalten [4]. Die X-sensitiven Banden jedoch sind nicht reine Ph-E-Streckschwingungen oder Deformationen, da sie zu bestimmten Anteilen mit den Phenylring-Schwingungen gekoppelt sind. Es ist daher nicht korrekt, Ph-E-Streckschwingungen oder Deformationen in der gleichen Weise wie CH<sub>3</sub>-E-Banden zuzuordnen. Im folgenden haben wir daher lediglich die den [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Anionen zuzuordnenden Absorptionen ( $\nu(\text{AsF})$ ,  $\nu_3$  und  $\delta(\text{AsF})$ ,  $\nu_4$ ) zugeordnet, alle übrigen Banden entsprechen dem [Ph<sub>3</sub>EI]<sup>+</sup>-Kation und stimmen mit Literaturwerten für kationische [Ph<sub>4</sub>E]<sup>+</sup>-Spezies gut überein [4].

*Triphenyliodophosphor(V)hexafluoroarsenat (1)*.  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3080vw, 1590m, 1485m, 1440s, 1340w, 1320w, 1190vw, 1125s, 1110s, 1070w, 1030w, 1005sh, 998m, 938m,br, 900m, 848w, 761m, 750m, 730s, 700vs ( $\nu(\text{AsF})$ ,  $\nu_3$ ), 620w, 590m, 538s, 518s, 490w, 468vw, 438m, 398vs ( $\delta(\text{AsF})$ ,  $\nu_4$ ).

*Triphenyliodoarsen(V)hexafluoroarsenat (2)*.  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3060w, 1578w, 1481m, 1438s, 1338w, 1320w, 1185w, 1165w, 1075s, 1025w, 998s, 752sh, 745sh, 738s, 699vs ( $\nu(\text{AsF})$ ,  $\nu_3$ ), 470sh, 460s, 398vs ( $\delta(\text{AsF})$ ,  $\nu_4$ ), 350m, 330sh, 315sh.

*Triphenyliodoantimon(V)hexafluoroarsenat (3)*.  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3080w, 1550m, 1250m, 1190w, 1150m,br, 1095w, 1060w, 1042m, 1000m, 980m, 830m, 715s, 680vs ( $\nu(\text{AsF})$ ,  $\nu_3$ ), 655sh, 440m, 380vs ( $\delta(\text{AsF})$ ,  $\nu_4$ ). Aufgenommen als Nujol-Film, Banden zwischen 1300 und 1480  $\text{cm}^{-1}$  von Nujol-Absorptionen überlagert.

*Triphenyliodobismut(V)hexafluoroarsenat (4)*.  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3060m, 2960w, 1568m, 1474m, 1430s, 1330w, 1300vw, 1265s, 1190vw, 1160vw, 1100m,br, 1055m, 1015m, 998m, 815sh, 805s,br, 728s, 698vs ( $\nu(\text{AsF})$ ,  $\nu_3$ ), 440m, 395vs ( $\delta(\text{AsF})$ ,  $\nu_4$ ).

### *Mikrobiologische Untersuchungen an 4*

Die bakterizide Wirksamkeit von **4** wurde mit Hilfe des Bakterienstammes *E. coli* untersucht. Ausgehend von der Stammkultur wurden die Bakterien auf APT-Bouillon (Merck) überimpft und zwei Tage bei 32°C bebrütet. Davon wurden Verdünnungsreihen angelegt und im Gussplattenverfahren mit dem mit verschiedenen Konzentrationen an **4** versetzten APT-Agar ausgeplattet (10 ml/Petrischale, max. 10<sup>9</sup> Keime/Schale). Nach 72 h Bebrüten bei 32°C wurden die Kolonien ausgezählt (Fig. 3).

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. D. Knorr und Herrn M. Bunzeit danken wir für die Möglichkeit zu und die Durchführung der mikrobiologischen Studien (TU Berlin, Fachbereich Lebensmittel- und Biotechnologie). Unserer besonderer Dank gilt Herrn Dr. W.-D. Hunnius und Frau X. Maier für die Ermöglichung und Durchführung einer Vielzahl zeitaufwendiger Raman-spektroskopischer Vermessungen (FU Berlin, Fachbereich Chemie). Aus unserem Institut bedanken wir uns bei Frau S. Imme (IR), den Herren Dr. H.-J. Kroth und B. Gorella (<sup>31</sup>P-NMR) und Frau D. Bernhardt (C/H-Analyse).

### Literatur

- 1 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 681.
- 2 K. Issleib und W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 288 (1956) 201.
- 3 R.G. Goel und H.S. Prasad, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) 129.
- 4 E. Maslowsky, *J. Organomet. Chem.*, 70 (1974) 153.
- 5 M.H. O'Brien, G.O. Doak und G.G. Long, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 34.
- 6 A. Schmidt, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 380.
- 7 J. Goubeau und R. Baumgärtner, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 598.
- 8 K.B. Dillon und J. Lincoln, *Polyhedron*, 11 (1989) 1445.
- 9 F.A. Cotton und P.A. Kibala, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3308.
- 10 Th. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 299.
- 11 F.W. Parret, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 1271.
- 12 K.H. Wallhäuser, *Praxis der Sterilisation - Desinfektion - Konservierung*, 3. Aufl., G. Thieme, Stuttgart, New York (1984).
- 13 American Cyanamid Co., B.P. 1003685 (1965); C.A. 63 (1965) 18346.
- 14 F.J. Gross, American Cyanamid Co., U.S.P. 3395212 (1968/69); C.A. 69 (1968) 78425.
- 15 F.J. Gross, American Cyanamid Co., U.S.P. 3197314 (1962/65); C.A. 63 (1965) 8610.
- 16 Th. Klapötke, *Biology of Metals*, 1 (1988) 69.
- 17 Th. Klapötke, *Polyhedron*, 8 (1989) 311.
- 18 D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.